PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C08G 18/10, 18/76, C09J 175/04

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 98/29466**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Juli 1998 (09.07.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/07131

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. Dezember 1997 (18.12.97)

(30) Prioritätsdaten:
197 00 014.2 2. Januar 1997 (02.01.97) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D–40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BOLTE, Gerd [DE/DE]; Wiener–Neustädter Strasse 113, D–40789 Monheim (DE). HENKE, Günter [DE/DE]; Espenstrasse 34, D–41470 Neuss (DE). KRÜDENSCHEIDT, Markus [DE/DE]; Lindberghstrasse 39, D–40764 Langenfeld (DE). OMORUYI, Astrid [DE/DE]; Unterrather Strasse 37, D–40468 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SI, SK, TR, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: MONOMER–POOR POLYURETHANE PREPOLYMER

(54) Bezeichnung: MONOMERENARMES PU–PREPOLYMER

(57) Abstract

The invention relates to a monomer–poor polyurethane prepolymer, comprising free NCO groups. Said prepolymer is produced from polyvalent alcohols and diisocyanates having different reactivity and is characterized by the proportion of the NCO groups of the partially less reactive diisocyanate with respect to the NCO groups of the more reactive diisocyanate, the proportion being greater than 6 to 1. However, the inventive prepolymer hardens faster than a known polymer containing primarily more reactive NCO groups. Preferably, TDI is used as partially less reactive diisocyanate and MDI as more reactive diisocyanate. The production of the prepolymers occurs in two stages. The inventive prepolymer is suitable for gluing plastic objects, metals and paper, specially foils, whereby the accelerated migration freedom is quite noticeable.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein monomerenarmes PU–Prepolymer mit freien NCO–Gruppen beschrieben, welches aus mehrwertigen Alkoholen und Diisocyanaten mit unterschiedlicher Reaktivität hergestellt wurde und sich durch das Verhältnis der NCO–Gruppen des partiell reaktionsträgeren Diisocyanates zu den NCO–Gruppen des reaktionsfreudigeren Diisocyanates auszeichnet. Es ist größer als 6 : 1. Dennoch härtet das erfindungsgemäße Prepolymer schneller aus als ein bekanntes Prepolymer mit überwiegend reaktionsfreudigen NCO–Gruppen. Bevorzugt werden als partiell reaktionsträges Diisocyanat TDI und als reaktionsfreudiges Diisocyanat MDI eingesetzt. Die Herstellung des Prepolymeren erfolgt in zwei Stufen. Das erfindungsgemäße Prepolymer eignet sich zum Verkleben von Kunststoffgegenständen, Metallen und Papieren, insbesondere von Folien. Hierbei fällt insbesondere die beschleunigte Migrat–Freiheit auf.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	R	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

„Monomerenarmes PU-Prepolymer"

Die Erfindung betrifft ein monomerenarmes PU-Prepolymer mit freien NCO-Gruppen, welches aus mehrfunktionellen Alkoholen und Diissocyanaten mit unterschiedlicher Reaktivität herstellbar ist, sowie dessen Herstellung und Verwendung.

Derartige PU-Prepolymere werden in der EP 0 150 444 beschrieben. Sie werden hergestellt, indem man

- in einem ersten Reaktionsschritt 2,4-Toluylen-diisocyanat in Abwesenheit anderer Diisocyanate mit mehrfunktionellen Alkohlen im Verhältnis OH : NCO zwischen 4 und 0,55 umsetzt und nach Abreaktion praktisch aller höher reaktiven NCO-Gruppen mit einem Teil der vorhandenen OH-Gruppen
- in einem zweiten Reaktionsschritt ein im Vergleich zu den weniger reaktiven NCO-Gruppen des 2,4 Toluylen-diisocyanates aus Reaktionssschritt, 1 reaktiveres symmetrisches, dicyclisches Diisocyanat äquimolar oder im Überschuß, bezogen auf noch freie OH-Gruppen in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diisocyanate in Stufe 1 und 2, zusetzt,

wobei gewünschtenfalls übliche Katalysatoren und/oder erhöhte Temperaturen angewendet werden.

Dieses bekannte PU-Prepolymer hat zwar einen niedrigen Gehalt an Monomeren, nämlich nur 1 - 2,5 %, wie die Beispiele zeigen. Aber sie härten in vielen Fällen nicht schnell genug aus.

Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht demnach darin, ein monomerenarmes PU-Prepolymer mit freien NCO-Gruppen zur Verfügung zu stellen, welches eine schn llere, aber ausreichend sich re V rarbeitung erlaubt.

Die erfindungsg mäße Lösung ist den Patentansprüch n zu entnehmen. Sie besteht in inem monomerenarmen PU-Prepolymer mit freien NCO-Grupp n, welches aus mehrwertigen Alkoholen und aus mindestens zwei Diisocyanaten mit unterschiedlicher Reaktivität herstellbar ist und dadurch gekennzeichnet ist, daß das Verhältnis der NCO-Gruppen des partiell reaktionsträgeren Diisocyanats zu den NCO-Gruppen des reaktionsschnelleren Diisocyanats größer als 6 : 1 ist.

Das Verhältnis der Isocyanat-Gruppen ist vorzugsweise größer als 10 : 1 und vor allem größer als 15 : 1.

Es kann eine Vielzahl von mehrmehrfunktionellen Alkoholen eingesetzt werden. Geeignet sind aliphatische Alkohole mit 2 - 4 Hydroxylgruppen pro Molekül. Es können primäre und sekundäre Alkohole eingesetzt werden: die sekundären sind bevorzugt. So können insbesondere die Umsetzungsprodukte niedermolekularer mehrfunktioneller Alkohole mit Alkylenoxiden mit bis zu 4 C-Atomen eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Ethylenglykol, Propylenglykol, von den isomeren Butandiolen oder Hexandiolen mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butenoxid. Ferner können die Umsetzungsprodukte trifunktioneller Alkohole wie Glycerin, Trimethylolethan und/oder Trimethylolpropan oder höher funktioneller Alkohole wie beispielsweise Pentaerythrit oder Zuckeralkohole mit den genannten Alkenoxiden eingesetzt werden.

Besonders geeignet sind Polyetherpolyole mit einem Molekulargewicht von 100 - 10 000, vorzugweise 1 000 - 5 000 und insbesondere Polypropylenglykol. So können - je nach gewünschtem Molekulargewicht - Anlagerungsprodukte von nur wenigen Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol oder aber von mehr als hundert Mol Ethylenoxid und oder Propylenoxid an niedermolekulare mehrfunktionelle Alkohole eingesetzt werden. Weitere Polyetherpolyole sind durch Kondensation von z.B. Glycerin oder Pentaerythrit unter Wasserabspaltung herstellbar. In der Polyurethan-Chemie gebräuchliche Polyole entstehen weiterhin durch Polymerisation von Tetrahydrofuran. Unter den g nannten Polyeth rpolyolen sind die Umsetzungsprodukte von mehrfunktion llen

niedermol kularen Alkohol n mit Propylenoxid unter Bedingungen, bei denen zumindest teilw is s kundäre Hydroxylgrupp n entst hen, besonders geeignet. Weitere geeignete Polyetherpolyole sind z.B. in der deutschen Offenlegungsschrift 2 559 759 beschrieben.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind auch Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht von 200 bis 10 000 geeignet. Nach einer ersten Ausführungsform können Polyesterpolyole verwendet werden, die durch Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen, insbesondere von Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan mit 1 bis 50 mol Caprolacton entstehen. Weitere geeignete Polyesterpolyole sind durch Polykondensation herstellbar. So können difunktionelle und/oder trifunktionelle Alkohole mit einem Unterschuß an Dicarbonsäuren und/oder Tricarbonsäuren oder deren reaktiven Derivaten zu Polyesterpolyolen kondensiert werden. Geeignete Dicarbonsäuren sind hier Bernsteinsäure und ihre höheren Homologen mit bis zu 12 C-Atomen, ferner ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren, insbesondere die isomeren Phthalsäuren. Als Tricarbonsäuren sind Zitronensäure oder Trimellithsäure geeignet. Im Sinne der Erfindung besonders geeignet sind Polyesterpolyole aus den genannten Dicarbonsäuren und Glycerin, welche einen Restgehalt an sekundären OH-Gruppen aufweisen.

Weiterhin können Polyole auf der Basis von Polycarbonaten verwendet werden. Polycarbonate können beispielsweise durch die Reaktion von Diolen, wie Propylenglykol, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol oder Gemischen aus zwei oder mehr davon mit Diarylcarbonaten, beispielsweise Diphenylcarbonat oder Phosgen, erhalten werden.

Ebenfalls können als Polyolkomponente OH-Gruppen tragende Polyacrylate verwendet werden. Diese Polyacrylate sind beispielsweise erhältlich durch die Polymerisation von ethylenisch ung sättigten Monomeren, die ine OH-Gruppe trag n. Solche Monom ren sind beispi lsw ise durch die Veresterung von ethylenisch

ungesättigten Carbonsäuren und difunktionellen Alkoholen, wobei der Alkohol in der Regel in inem leichten Überschuß vorliegt, erhältlich. Hierzu geeign te ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure oder Maleinsäure. Entsprechende OH-Gruppen tragende Ester sind beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat oder 3-Hydroxypropylmethacrylat oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Schließlich können die Polyole auch auf Polybutadien, Styrol-Butadien-Kautschuk oder Nitril-Kautschuk basieren.

Unter "zwei Diisocyanaten mit unterschiedlicher Reaktivität" werden zwei verschiedene Diisocyanate mit unterschiedlicher Reaktivität gegenüber Alkoholen verstanden. Bei der Auswahl dieser verschiedenen Diisocyanate sind folgende Beobachtungen zu berücksichtigen: Bei der Reaktion von Diisocyanaten mit Alkoholen ist die Geschwindigkeit der Umsetzung der ersten Diisocyanatgruppe wesentlich größer als die der zweiten Diisocyanatgruppe. Dies trifft insbesondere auf monocyclische Diisocyanate, aber auch auf andere Diisocyanate mit Gruppen in unterschiedlicher chemischer Umgebung, also allgemein gesprochen, auf unsymmetrische Diisocyanate zu. Es wurde weiter festgestellt, daß dicyclische Diisocyanate oder allgemeiner symmetrische Diisocyanate in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit höher liegen als die zweite Isocyanatgruppe unsymmetrischer bzw. monocyclischer Diisocyanate.

Bei dem ersten Diisocyanat handelt es sich also um ein unsymmetrisches Diisocyanat mit zwei unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen. Konkrete Beispiele sind: 2,4-Toluylen-diisocyanat (TDI), Isophorondiisocyanat, 2,4-Diphenylmethandiisocyanat. Bei dem zweiten Diisocyanat handelt es sich um ein symmetrisches Isocyanat, vorzugsweise um ein dicyclisches Diisocyanat. Wichtig ist, daß die Reaktivität ihrer Isocyanatgruppen geg nüber Hydroxylgruppen höher liegt als die der ndständigen Isocyanatgruppen d s einseitig umgesetzten

unsymmetrischen Diisocyanates (Reaktivverdünn rs). Somit sind in rster Linie Diaryldiisocyanate geeignet, b vorzugt sind z.B. 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und/oder substituierte 4,4-Diphenylmethandiisocyanate.
Die Konzentration der unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen in dem erfindungsgemäßen Prepolymeren wird durch Kernresonanzspektroskopie (NMR) bestimmt.

Mit "monomerenarm" ist eine niedrige Konzentration der Ausgangsdiisocyante zu verstehen. Ihre Konzentration liegt unter zwei, vorzugsweise unter einem, inbesondere unter 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Prepolymer. Die Konzentration wird durch Gaschromatographie bzw. HPLC bestimmt.

Das erfindungsgemäße PU-Prepolymer wird hergestellt, indem man

- in einem ersten Reaktionsschritt die Diisocyanate mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität (unsymmetrische Diisocyanate) mit mehrfunktionellen Alkoholen im Verhältnis OH : NCO zwischen 4 und 0,55 umsetzt und nach Abreaktion praktisch aller schnellen NCO-Gruppen mit einem Teil der vorhandenen OH-Gruppen
- in einem zweiten Reaktionsschritt ein im Vergleich zu den weniger reaktiven NCO-Gruppen des Isocyanats aus Reaktionsschritt 1 reaktiveres Diisocyanat (symmetrisches Diisocyanat) im Unterschuß, bezogen auf noch freie OH-Gruppen, zusetzt,

wobei gewünschtenfalls übliche Katalysatoren und/oder erhöhte Temperaturen angewendet werden.

Erfindungsgemäß wird also ein mehrfunktioneller Alkohol mit dem unsymmetrischen Diisocyanat im Verhältnis OH : NCO zwischen 4 und 0,55 in einer ersten Reaktionsstufe umgesetzt, bis die reaktiveren NCO-Gruppen des Diisocyanats praktisch vollständig mit einem Teil der verfügbaren OH-Gruppen reagiert haben, aber eine Reaktion der weniger reaktiven Gruppen noch nicht oder nicht wesentlich stattgefunden hat. Dieser R aktionszeitpunkt läßt sich durch analytische Verfolgung des R aktionsg scheh ns bestimmen. Das

Reaktionsgeschehen kann dabei spektroskopisch (IR) oder titrimetrisch verfolgt werden. Die Einsatzmolverhältnisse werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren so gewählt, daß nach Abreaktion der reaktiveren isocyanatgruppen noch freie OH-Gruppen vorliegen.

In das so gewonnene niedrigviskose Reaktionsgemisch der ersten Reaktionsstufe wird dann in der zweiten Reaktionsstufe ein symmetrisches Diisocyanat gegeben, welches so ausgewählt ist, daß seine Reakivität höher ist als die der nun polymergebundenen NCO-Gruppen des unsymmetrischen Diisocyanats.

Vereinfacht kann gesagt werden, daß nach der Lehre der Erfindung in einem niedrig viskosen Reaktionsmedium, das OH-funktionelle und NCO-funktionelle Bestandteile enthält, eine Reaktion zwischen den OH-funktionellen Bestandteilen und einem symmetrischen Diisocyanat zu einem Polyurethan-Prepolymeren durchgeführt wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird das Produkt der ersten Reaktionsstufe als Reaktivverdünner ausgenutzt, ohne daß es zu einer Reaktion zwischen den OH-Gruppen und den langsam reagierenden polymergebundenen NCO-Gruppen aus dem unsymmetrischen Diisocyanat käme.

Um Umsetzungsprodukte eines unsymmetrischen Diisocyanates, insbesondere von 2,4-Toluylendiisocyanat mit mehrfunktionellen Alkoholen zu erhalten, welche erfindungsgemäß in der zweiten Reaktionsstufe als Lösungsmittel "oder Reaktivverdünner" eingesetzt werden können, ist es wichtig, ein bestimmtes Verhältnis zwischen Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen einzuhalten. So entstehen geeignete Produkte, die nach Abreaktion der reaktiveren NCO-Gruppen noch OH-Gruppen enthalten, wenn die Anzahl der OH-Gruppen geteilt durch die Anzahl der Isocyanatgruppen zwischen 4 und 0,55 eingestellt wird, vorzugsweise zwischen 1 und 0,6.

Zur Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den OH- und NCO-funktionellen Reaktionsprodukten der ersten Reaktionsstufe als Reaktiverdünner symmetrische, insbesondere dicyclische Diisocyanate mit den restlichen OH-Gruppen zur Reaktion gebracht. Für die Reaktion der zweiten Stufe beträgt das Molverhältnis OH-Gruppen, ausgedrückt als Quotient der OH-Gruppen geteilt durch Isocyanatgruppen mehr als 1,0, bevorzugt 1,1 bis 12, bezogen auf restliche OH-Gruppen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, die Umsetzung der Diisocyanate mit mehrfunktionellen Alkoholen bei erhöhter Temperatur durchzuführen. Geeignet sind Temperaturen zwischen 40 und 120 °C, vorzugsweise zwischen 8o und 95 °C. Bei Laboransätzen (ca. 1 kg) hat sich eine Reaktionszeit von ca. 1 Stunde für die erste Reaktionsstufe und von 2-20 Stunden für die zweite Reaktionsstufe als vorteilhaft erwiesen. Die Temperatur betrug dabei ca. 80 °C. In jedem Falle ist das Reaktionsende erreicht, wenn die Anzahl der Isocyanatgruppen nicht weiter absinkt. Dies kann analytisch durch Titration der Isocyanatgruppen festgestellt werden und ist beispielsweise nach 2 Stunden bis 5 Tagen bei Raumtemperatur der Fall.

Das so hergestellte PU-Prepolymer wird zweckmäßigerweise zusammen mit üblichen Härtern und/oder Feuchtigkeit, gewünschtenfalls in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und üblichen Beschleunigern, zum Verkleben von Kunststoffgegenständen und Metallen verwendet, insbesondere von Folien, wobei die Verklebung vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 20 und 120 °C stattfindet.

Unter Härter sind niedermolekulare oder oligomere mehrfunktionelle Verbindungen zu verstehen, die bezüglich Art und Anzahl der funktionellen Gruppen so gewählt sind, daß sie mit den Isocyanat-Gruppen des Prepolymers reagieren und dieses vernetzen. Vorzugsweise enthalten die Härter Amino-, Carbonsäure- und Epoxid-Gruppen.

Es können auch Haftvermittler eingesetzt werden insbesondere zur Verbesserung der Chemikalienbeständigkeit und der Füllgutbeständigkeit bei Metallen. Konkret seien Titanate und Si-Verbindungen genannt, insbesondere Siloxane.

Das erfindungsgemäße PU-Prepolymer zeichnet sich durch folgende positiven bzw. vorteilhaften Eigenschaften aus:

- Zur Aushärtung unter Raumtemperatur und normaler Luftfeuchtigkeit werden nur 7 anstelle von 14 Tagen benötigt. Dieses Ergebnis ist überraschend, da das erfindungsgemäße PU-Prepolymer vielmehr an weniger reaktiven NCO-Gruppen hat als das bekannte gemäß der EP 150 444.
- Die Anfangshaftung ist mit 1,6 N/15 mm deutlich höher als bei dem bekannten PU-Prepolymeren mit weniger als 0,3 bis 0,6 N/15 mm. Die Anfangshaftung wurde unter folgenden Bedingungen gemessen: Ein 15 mm breiter Verbundstreifen wird im T-peel-Test unter 2 x 90 °C Abzugswinkel mit 100 mm/min Abzugsgeschwindigkeit direkt nach der Verklebung gemessen.
- Der Monomerengehalt an nicht umgesetzten Diisocyanaten kann deutlich unter 1 Gew.-% liegen.
- Auch der Anteil an nicht flüchtigen Diisocyanaten ist niedriger, was an der beschleunigten Migratfreiheit zu erkennen ist. Bei dem erfindungsgemäßen System kann sie nach 4 Tagen festgestellt werden, bei dem bekannten System nach 10 bis 14 Tagen. Die Migratfreiheit wird folgendermaßen festgestellt (siehe Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 87 (1991), Seiten 280 und 281): Ein verschweißter Flachbeutel wird mit 3 %iger Essigsäure gefüllt bei 70°C gelagert. Der Beutelinhalt wird nach 2 h Lagerzeit diazotiert, einer Azokupplung unterzogen und an einer C_{18}-Säule aufkonzentriert. Anschließend wird photometrisch die Konzentration bestimmt. Die Migration von nicht flüchtigen Diisocyanaten und anderen Verbindungen kann zu Störungen führen, z.B. beim Versiegeln verklebter Folienverbunde, insbesondere bei CPA/EVA-Laminaten.
- Die Viskositätszunahme bei 70 °C ist in Abhängigkeit von der Zeit bei den erfindungsgemäßen PU-Prepolymeren wesentlich flacher als bei dem

bekannten PU-Prepolymeren. Diese flachere Topfz itkurve rleichtert die Verarbeitung, indem ine längere Verarbeitungszeit geg ben ist.

Die erfindungsgemäßen Prepolymeren eignen sich in Substanz oder als Lösung in organischen Lösungsmitteln zum Verkleben von Kunststoffen, Metallen und Papieren, insbesondere zum Kaschieren von Textilien, Aluminium und Kunststoff-Folien sowie Metall- bzw. Oxid-bedampften Folien und Papieren. Hierbei können übliche Härter, etwa mehrfunktionelle höhermolekulare Alkohole zugesetzt werden (2-Komponenten-Systeme) oder aber Oberflächen mit definiertem Feuchtigkeitsgehalt mit den erfindungsgemäßen Produkten direkt verklebt werden. Mit den erfindungsgemäßen Produkten hergestellte Folienverbunde zeigen hohe Verarbeitungssicherheit beim Heißsiegeln. Dies ist möglicherweise auf den stark verminderten Anteil migrationsfähiger niedermolekularer Produkte in den Prepolymeren zurückzuführen.
Außerdem können die erfindungsgemäßen Prepolymeren auch als Extrusions-, Druck- und Metallisierungs-Primer sowie zur Heißsiegelung verwendet werden.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen im einzelnen erläutert:

V rgl ichsb ispiel

In einem Dreihalskolb n, vers hen mit Rührer, Thermometer und Trockenrohr, wurden 411,7 g eines Polypropylenglykols (OHZ 109 mg KOH/g) mit 104,4 g 2,4-Toluylendiisocyanat vermischt und unter Rühren aufgeheizt. Vom Erreichen einer Massetemperatur von 90 °C ab war nach einer halben Stunde ein NCO-Titrationswert von 4,56 % erreicht, womit der theoretische Wert von 4,88 % unwesentlich unterschritten war. Nach Zugabe von 25 g 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat wurde bei 90 °C zwei Stunden lang weitergerührt, wonach ein NCO-Gehalt von 4,61 % (theor. 4,65 %) erreicht war.

% monomeres TDI: 0,03 % NCO = 4,7 (theor. 4,77)
% monomeres MDI : 2,5 OH/NCO (1) = 1 : 1
Viskosität: 1980 mPas/60 °C OH/NCO (2) = 1 : 1,6, bezogen auf Rest OH aus Stufe 1.

Erfindungsgemäßes Beispiel 1)

In einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Thermometer und Trockenrohr, wurden 575,3 g eines Polypropylenglykols (OHZ 109 mg KOH/g) und 156,9 g eines Polypropylenglykols (OHZ 267 mg KOH/g) mit 238,5 g 2,4-Toluylendiisocyanat vermischt und unter Rühren aufgeheizt. Vom Erreichen einer Massetemperatur von 90 °C ab war nach einer halben Stunde ein NCO-Titrationswert von 4,5 % unwesentlich unterschritten. Nach Zugabe von 28 g 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat wurde bei 90 °C zwei Stunden lang weitergerührt, wonach ein NCO-Gehalt von 4,57 % (theor. 4,59 %) erreicht war.

% monomeres TDI: 0,03 % NCO = 4,57 (theor. 4,59)
% monomeres MDI : 0,2 OH/NCO (1) = 0,68: 1
Viskosität: 1000 mPas/70 °C OH/NCO (2) = 10 : 1, bezogen auf Rest OH aus Stufe 1.

Erfindungsgemäßes Beispiel 2

Einwaage 524,0 g Polyester (OHZ: 137)
106,0 g PPG (OHZ: 113)
106,0 g PPG (OHZ: 267)
244,0 g TDI (NCO: 48,0 %)
21,0 g MDI (NCO: 33,5 %)

Ausführung:

Apparatur

Dreihalskolben-Rührapparatur mit Kontaktthermometer, Rührer mit Rührmotor, Trockenrohr und Heizpilz.

Durchführung:

Der Polyester und die beiden PPG wurden vorgelegt und homogen gemischt. Dann gab man das TDI hinzu und heizte auf 50 °C hoch. Die Temperatur stieg durch die exotherme Reaktion. Die Temperatur wurde nun bei 90 °C gehalten durch Kühlen.

Endpunkt der Reaktion bei NCO = 5,4 %

Nun gab man das MDI hinzu und heizte auf 95 °C hoch. Bei dieser Temperatur ließ man 1 Stunde rühren.

NCO nach 1 Std.: 4,3 % (Soll: 4,3 %)

Der heiße Ansatz wurde abgefüllt.
MDI: 0,4 % (Soll: < 1,0 %)
TDI: 0,03 % (Soll: < 0,1 %)
NCO: 4,3

Viskosität: ≈ 5 700 mPas [Brookfield DVII (Thermos II)/Sp.27/20 U/min/70 °C]

Verbundhaftung:

Benötigt wird eine Universal-Zugprüfmaschine mit Synchron-Schreiber für die Meßdiagramme. Der Kraftbereich sollte zwischen 10 und 50 N liegen und nach dem zu erwartenden Haftniveau eingestellt werden.

Mit einem Streifenschneider werden 15 mm breite Streifen hergestellt. Vor dem Einspannen der Streifen werden sie etwas getrennt.
Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 100 mm/min, der Abzugswinkel 90 ° und die Abzugslänge 5 bis 10 cm je nach Schwankungsbereich.
Als Ergebnis wird die Verbundhaftung in N/15 mm angegeben und das Trennbild visuell beurteilt (adhäsiver oder kohäsiver Bruch; Verbleib des Klebstoffes).

Patentansprü he

1. Monomerenarmes PU-Prepolymer mit freien NCO-Gruppen, herstellbar aus mehrwertigen Alkoholen und mindestens zwei Diisocyanaten unterschiedlicher Reaktivität, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis NCO-Gruppen des partiell reaktionsträgeren Diisocyanates zu den NCO-Gruppen des reaktionsfreudigeren Diisocyanates größer als 6 : 1 ist.

2. PU-Prepolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der NCO-Gruppen des reaktionsträgeren Diisocyanates zu den NCO-Gruppen des reaktionsfreudigeren Diisocyanates größer als 10 : 1, insbesondere größer als 15 : 1 ist.

3. PU-Prepolymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als mehrfunktionelle Alkohole primäre oder sekundäre aliphatische Alkohole mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Hydroxylgruppen eingesetzt wurden.

4. PU-Prepolymer nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als mehrfunktionelle Alkohole Diole mit 2 bis 5 C-Atomen, Triole mit 3 bis 6 C-Atomen, Tetraole mit 4 bis 8 C-Atomen, OH-funktionelle Ester und/oder OH-funktionelle Polyether mit Molekulargewichten von bis zu 10 000, insbesondere von 1 000 bis 5 000 eingesetzt wurden.

5. PU-Prepolymer nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als reaktionsfreudiges Diisocyanat ein symmetrisches aromatisches Diisocyanat eingesetzt wurde, insbesondere MDI.

6. PU-Prepolymer nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als reaktionsträgeres Diisocyanat ein unsymmetrisches Isocyanat eingesetzt wurde, insbesondere TDI.

7. Verfahren zur Herstellung des PU-Prepolymeren nach mind stens ein m d r vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - in einem ersten Reaktionsschritt das Diisocyanat mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität (unsymmetrisches Diisocyanat) mit mehrfunktionellen Alkoholen im Verhältnis OH : NCO zwischen 4 und 0,55 umsetzt und nach Abreaktion praktisch aller schnellen NCO-Gruppen mit einem Teil der vorhandenen OH-Gruppen
 - in einem zweiten Reaktionsschritt ein im Vergleich zu den weniger reaktiven NCO-Gruppen des Isocyanats aus Reaktionsschritt 1 ein reaktiveres Diisocyanat (symmetrisches Diisocyanat) im Unterschuß, bezogen auf noch freie OH-Gruppen, zusetzt,

 wobei gewünschtenfalls übliche Katalysatoren und/oder erhöhte Temperaturen angewendet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Reaktionsschritte bei Temperaturen zwischen 40 und 120, vorzugsweise zwischen 80 und 95 °C durchgeführt werden.

9. Verwendung des PU-Prepolymeren nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche zusammen mit üblichen Härtern und/oder Feuchtigkeit, gewünschtenfalls in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und üblichen Beschleunigern und Additiven, zum Verkleben von Kunststoffgegenständen, Metallen und Papieren, insbesondere von Folien.

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verklebung bei Temperaturen zwischen RT und 120 °C durchführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. ..onal Application No
PCT/EP 97/07131

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/10 C08G18/76 C09J175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 623 709 A (BAURIEDEL HANS) 18 November 1986 cited in the application see column 1, line 45 - column 5, line 60 see claims 1-16 see example 1	1,3-6,9, 10
A	EP 0 118 065 A (HENKEL KGAA) 12 September 1984 see page 2, line 17 - page 10, line 6 see example 1	1,3-6,9, 10
A	EP 0 005 473 A (BAYER AG) 28 November 1979 see page 2, line 18 - page 7, line 13 see example 1	1,3-6

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 April 1998	07/05/1998

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Neugebauer, U

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Jnal Application No
PCT/EP 97/07131

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 544 763 A (NARAYAN THIRUMURTI) 1 October 1985 see column 1, line 12 - column 2, line 52 see examples 1,2	1,3-6

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte. ional Application No
PCT/EP 97/07131

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4623709 A	18-11-86	DE 3401129 A	18-07-85
		CA 1255035 A	30-05-89
		DK 11885 A	15-07-85
		EP 0150444 A	07-08-85
		JP 1921593 C	07-04-95
		JP 6045667 B	15-06-94
		JP 60161416 A	23-08-85
EP 0118065 A	12-09-84	DE 3306559 A	30-08-84
		JP 59164319 A	17-09-84
		US 4487910 A	11-12-84
EP 0005473 A	28-11-79	DE 2821001 A	15-11-79
		JP 54149785 A	24-11-79
US 4544763 A	01-10-85	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/07131

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G18/10 C08G18/76 C09J175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 623 709 A (BAURIEDEL HANS) 18.November 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 45 - Spalte 5, Zeile 60 siehe Ansprüche 1-16 siehe Beispiel 1	1,3-6,9, 10
A	EP 0 118 065 A (HENKEL KGAA) 12.September 1984 siehe Seite 2, Zeile 17 - Seite 10, Zeile 6 siehe Beispiel 1	1,3-6,9, 10
A	EP 0 005 473 A (BAYER AG) 28.November 1979 siehe Seite 2, Zeile 18 - Seite 7, Zeile 13 siehe Beispiel 1	1,3-6

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
24.April 1998	07/05/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Neugebauer, U

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/07131

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 544 763 A (NARAYAN THIRUMURTI) 1.Oktober 1985 siehe Spalte 1, Zeile 12 - Spalte 2, Zeile 52 siehe Beispiele 1,2	1,3-6

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interr. .nales Aktenzeichen
PCT/EP 97/07131

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4623709 A	18-11-86	DE 3401129 A	18-07-85
		CA 1255035 A	30-05-89
		DK 11885 A	15-07-85
		EP 0150444 A	07-08-85
		JP 1921593 C	07-04-95
		JP 6045667 B	15-06-94
		JP 60161416 A	23-08-85
EP 0118065 A	12-09-84	DE 3306559 A	30-08-84
		JP 59164319 A	17-09-84
		US 4487910 A	11-12-84
EP 0005473 A	28-11-79	DE 2821001 A	15-11-79
		JP 54149785 A	24-11-79
US 4544763 A	01-10-85	KEINE	